

中華民國經濟部智慧財產局

INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE  
MINISTRY OF ECONOMIC AFFAIRS  
REPUBLIC OF CHINA

茲證明所附文件，係本局存檔中原申請案的副本，正確無訛，  
其申請資料如下：

This is to certify that annexed is a true copy from the records of this  
office of the application as originally filed which is identified hereunder:

申請日：西元 2003 年 10 月 13 日

Application Date

申請案號：092128343

Application No.

申請人：動能科技股份有限公司

Applicant(s)

局長

Director General

蔡練生

發文日期：西元 2003 年 11 月 19 日

Issue Date

發文字號：

Serial No. 09221172730

# 發明專利說明書

(填寫本書件時請先行詳閱申請書後之申請須知，作※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：\_\_\_\_\_ ※IPC分類：\_\_\_\_\_

※ 申請日期：\_\_\_\_\_

## 壹、發明名稱

(中文) 正極活性材料與使用該材料之二次電池

(英文) \_\_\_\_\_

## 貳、發明人(共4人)

發明人 1 (如發明人超過一人，請填說明書發明人續頁)

姓名：(中文) 詹 益 松

(英文) Yih-Song, Jan

住居所地址：(中文) 台北市文山區樟新街5巷2號4樓

(英文) \_\_\_\_\_

國籍：(中文) 中華民國 (英文) \_\_\_\_\_

## 參、申請人(共1人)

申請人 1 (如發明人超過一人，請填說明書申請人續頁)

姓名或名稱：(中文) 動能科技股份有限公司

(英文) EXA ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.

住居所或營業所地址：(中文) 台中市台中工業區38路210號6樓

(英文) \_\_\_\_\_

國籍：(中文) 中華民國 (英文) \_\_\_\_\_

代表人：(中文) 賴 文 針

(英文) \_\_\_\_\_

☒ 續發明人或申請人續頁 (發明人或申請人欄位不敷使用時，請註記並使用續頁)

發明人 2

姓名：(中文) 李 志 聰

(英文) Jyh-Tsung, Lee

住居所地址：(中文) 新竹市光復路一段 89 巷 123 之 8 號 13 樓

(英文) \_\_\_\_\_

國籍：(中文) 中華民國 (英文)

發明人 3

姓名：(中文) 陳 都

(英文) Tu, Chen

住居所地址：(中文) 美國 95030 加州蒙地瑟·琳諾葛列格里大道 18225 號

(英文) 18225 Gregory place Monte Sereno, Calif., 95030, USA

國籍：(中文) 美 國 (英文)

發明人 4

姓名：(中文) 吳 茂 松

(英文) Mao-Sung, Wu

住居所地址：(中文) 彰化縣田尾鄉海豐村光榮巷 513 號

(英文)

國籍：(中文) 中華民國 (英文) \_\_\_\_\_

發明人 5

姓名：(中文) \_\_\_\_\_

(英文)

住居所地址：(中文) \_\_\_\_\_

(英文)

國籍：(中文) \_\_\_\_\_ (英文) \_\_\_\_\_

## 肆、中文發明摘要

### 正極活性材料與使用該材料之二次電池

本發明係一種正極活性材料與使用該材料之二次電池，該二次電池係包含有一可導電之電解液，而該正極活性材料係包含有一正極活性物質，以及一改質層披覆於該正極活性物質之表面，因而可增加該二次電池之正極與電  
5 解液間之濕潤性，進而改善該二次電池之低溫操作特性，同時減少該二次電池之電解液使用低沸點、低閃火點與低粘度之溶劑，以增加該二次電池之安全性。

## 伍、英文發明摘要

陸、(一)、本案指定代表圖爲：第五圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

柒、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

## 玖、發明說明

(發明說明應敘明：發明所屬之技術領域、先前技術、內容、實施方式及圖式簡單說明)

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係一種經過表面改質之正極活性材料，用以作為一二次電池之正極，並得大幅改善該二次電池之正極與電解液間之濕潤性，進而提昇該二次電池之低溫特性與安  
5 全性。

### 【先前技術】

一般可充式之二次儲電裝置種類眾多，主要的發展趨勢為更輕薄短小，更高的能量密度，並兼具經濟、安全、  
10 環保及高使用壽命等特性，其中，鋰離子二次電池由於具有高工作電壓、高能量密度與輕量等特色，切合 3C 電子產品的需求而成為市場上的主流，且隨著應用產品領域的擴展，鋰離子二次電池也開始嘗試應用於更大電流輸出的電動車(electrical vehicle, EV)和混合電動車(hybrid electrical  
15 vehicle, HEV)，在此一方面之應用尤其要求更高的放電功率(High Power)和較大的工作溫度範圍，因此，對於二次電池低溫操作特性的需求也時與日增。

然而，傳統鋰離子二次電池在低溫下的放電效率非常低，這是由於溫度的降低將導致該二次電池電解液之黏度  
20 增加與體積減少，使該二次電池之電解液與電極間之接觸面積快速減少，因而造成大的電位降低(Voltage drop)，進而導致該二次電池低溫下的放電特性不佳，目前一般的改進方法大多是提高該電解液的低溫離子導電度，或者是降低該二次電池隔離膜之離子傳導阻抗，雖然對該二次電

☒ 續次頁 (發明說明頁不敷使用時，請註記並使用續頁)

池的低溫放電特性有些許改善，但效果仍相當有限，亟需進一步改進。

此外，目前市場上的二次電池除了高粘度之溶劑，如碳酸乙烯酯 (ethylene carbonates, EC) 或碳酸丙烯酯 (propylene carbonates, PC) 等，往往會額外加入低黏度的溶劑，如碳酸二乙酯 (Diethyl Carbonate, DEC)、碳酸甲基乙基酯 (Ethyl Methyl Carbonate, EMC)、及碳酸二甲酯 (Dimethyl Carbonate, DMC) 等，以降低電解液的黏度，藉以提高鋰離子的傳輸速度，減少該二次電池之阻抗，然而，低黏度的溶劑往往屬於低沸點、低閃火點之材料，故容易發生燃燒爆炸，對二次電池的安全性造成重大的影響。

事實上，該二次電池之電極與電解液間之濕潤性乃是影響該二次電池電容量的主要因素之一，此一因素在低溫放電中尤其重要，因為濕潤性的增加不但可增加電解液與電極間的接觸面積，進而改善該二次電池之低溫操作特性，更可減少低粘度溶劑之使用，以增加該二次電池之使用安全性，本發明即針對該二次電池正極與電解液之濕潤性進行改善。

20

#### 【發明內容】

本發明之主要目的在於提供一種正極活性材料與使用該材料之二次電池，其中該正極活性材料係經過表面改質，因而可增加該二次電池之正極與電解液間之濕潤性，

進而改善該二次電池之低溫操作特性。

本發明再一目的在於一種正極活性材料與使用該材料之二次電池，其中該二次電池之電解液係可減少使用低沸點、低閃火點之低粘度溶劑，如 DEC、EMC、DMC 等，甚至  
5 是不添加低粘度溶劑，以增加該二次電池之安全性。

因此，為達成前揭之目的，本發明係提供一種正極活性材料，得作為一二次電池之正極，且該二次電池係包含有一可導電之電解液，而該正極活性材料係包含有一正極活性物質，以及一改質層披覆於該正極活性物質之表面，  
10 以增加該正極與該電解液間之濕潤性。

本發明亦提供一種二次電池，其係包含有：一運用前述正極活性材料之正極，一負極，一隔離膜與一電解液設於該正、負極之間。

藉此，該正極與該電解液間之常溫及低溫下濕潤性將獲得增加，進而改善該二次電池之低溫操作特性，更可減少該電解液中低沸點、低閃火點之低黏度溶劑之含量以提高安全性。  
15

其中，該正極活性物質係為鋰過渡金屬氧化物，化學結構式為  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_z$ ，其中 M 至一個或一個以上的過渡金屬， $0 \leq x \leq 1.15$ ， $0.8 \leq y \leq 2.2$  和  $1.5 \leq z \leq 5$ 。  
20

該改質層係選自  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、ITO、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$  和  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  等無機氧化物，使用氧化物材料的固態燒結法，PVD，CVD 鍍膜，金屬有機化合物化學法燒結，化學溶膠熱裂解法與熱浸潤法等方式披覆於該正極



活性物質之表面，且該改質層僅一個或數個原子層（one or several atomic layers）之厚度，不會影響導電離子之傳輸速率。

最好，該改質層之材料係為直徑在 100 nm 以下之奈米粒子，30 nm 以下更佳，含量為 5 mmole 以下，由於奈米粒子小，表面積大，反應性高，容易平均且少量分佈在該正極活性物質之表面，且其反應燒結溫度會降低，最佳熱處理溫度為 600-900°C。

#### 10 【實施方式】

本發明之實施例係以一鋰離子二次電池為對象進行試驗，而該二次電池係包含有一正極、一負極，以及一隔離膜與一電解液介於該正、負極之間，其中：

該正極係主要由一正極活性物質所構成，該正極活性物質係可選自鋰鈷材料 ( $\text{LiCoO}_2$ )、鋰鈷鎳材料 ( $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ )、鋰鎳材料 ( $\text{LiNiO}_2$ )、鋰錳材料 ( $\text{LiMnO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )、鋰鈷鎳錳 ( $\text{LiCo}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ )、鋰鐵磷酸鹽 ( $\text{LiFePO}_4$ )、氧化釩 ( $\text{V}_2\text{O}_5$ )、氧化錳 ( $\text{MnO}_2$ ) 或鋰鈦材料 ( $\text{LiTi}_x\text{O}_y$ ) 等等。

20 該電解液係包含有一鹼金屬鹽組成之電解質、一非水性溶劑與若干添加劑，而該非水性溶劑係以高界電係數、高黏度之第一溶劑為主，以低界電係數、低黏度之第二溶劑為輔，實際上，該電解液中亦可不添加該第二溶劑。

為了詳細說明本發明之特點所在，茲舉以下之較佳實

施例並配合圖式說明如后：

第一圖係  $\text{LiCoO}_2$  原始表面之顯微照片；

第二圖係  $\text{LiCoO}_2$  混合 0.5 mmole  $\text{SnO}_2$  後之顯微照片；

第三圖係  $\text{LiCoO}_2$  混合 1 mmole  $\text{SnO}_2$  後之顯微照片；

5 第四圖係  $\text{LiCoO}_2$  混合 5 mmole  $\text{SnO}_2$  後之顯微照片；

第五圖係  $\text{LiCoO}_2$  混合 0.5 mmole  $\text{SnO}_2$  並經  $900^\circ\text{C}$  熱處理後之顯微照片；

第六圖係  $\text{LiCoO}_2$  混合 1 mmole  $\text{SnO}_2$  並經  $900^\circ\text{C}$  熱處理後之顯微照片；

10 第七圖係  $\text{LiCoO}_2$  混合 5 mmole  $\text{SnO}_2$  並經  $900^\circ\text{C}$  熱處理後之顯微照片；

第八圖係不同  $\text{SnO}_2$  添加量之二次電池低溫放電圖；

第九圖係微量添加  $\text{Al}_2\text{O}_3$  之二次電池低溫放電圖；

第十圖係添加  $\text{SnO}_2$  之二次電池大電流放電圖；

15 第十一圖係無添加  $\text{SnO}_2$  之二次電池大電流放電圖。

第一實施例： $\text{LiCoO}_2/\text{SnO}_2$  正極活性材料之製備

首先，分別將 0.5 mmole、1mmole、5 mmole 直徑 18nm 之  $\text{SnO}_2$  與 1 mole 之  $\text{LiCoO}_2$  (其原始表面如第一圖所示) 混合溶於 500mL 之乙醇溶液中並使之分散均勻，再將該溶液乾燥，使  $\text{SnO}_2$  奈米粒子均勻散布於  $\text{LiCoO}_2$  表面上，如第二圖至第四圖所示，隨後分別以 600、700、800、 $900^\circ\text{C}$  進行熱處理，使原本的  $\text{SnO}_2$  奈米粒子於  $\text{LiCoO}_2$  的表面反應生成均勻  $\text{SnO}_2$  之改質層，如第五圖至第七圖所示，如此即完成本發明正極

20

活性材料之製備。

其次，取 93%之  $\text{LiCoO}_2/\text{SnO}_2$  正極活性材料與助導劑 KS-4 4%、氣相生長碳纖維 (Vapor-Grown Carbon-Fiber, VGCF) 1%、黏結劑聚偏二氟乙烯 (Polyvinylene Difluoride, PVdF) 4%相混合，並溶於以 N-甲基-2-吡咯烷酮(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP)為溶劑之漿料中，經過塗佈烘乾碾壓製成一正極後，測量該正極與一電解液(1.1M  $\text{LiPF}_6$ , EC/PC 2/3)間之接觸角平均為  $8^\circ$ ，優於未經表面改質之  $\text{LiCoO}_2$  與該電解液之接觸角  $18^\circ$ ，顯示其濕潤性獲得明顯改善。

第二實施例： $\text{LiCoO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  正極活性材料之製備

將 0.15mmole 直徑 18nm 之  $\text{Al}_2\text{O}_3$  與 1 mole 之  $\text{LiCoO}_2$  混合溶於 500mL 乙醇溶劑中並分散均勻後乾燥，使  $\text{Al}_2\text{O}_3$  奈米粒子能均勻分散於  $\text{LiCoO}_2$  之表面上，再分別以  $600^\circ\text{C}$ 、 $700^\circ\text{C}$ 、 $800^\circ\text{C}$ 、 $900^\circ\text{C}$  進行熱處理，使  $\text{LiCoO}_2$  表面生成均勻披覆之  $\text{Al}_2\text{O}_3$  改質層，隨後取 85%之  $\text{LiCoO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  正極活性材料與助導劑 KS-6 10%、黏結劑 PVdF 5%混合後，溶於以 NMP 為溶劑之漿料中，經塗佈烘乾碾壓後製成一正極，並測量該正極與一電解液(1.1M  $\text{LiPF}_6$ , EC/PC 2/3)之接觸角平均為  $14^\circ$  優於未經表面改質之  $\text{LiCoO}_2$  與該電解液之接觸角  $18^\circ$ 。

第三實施例： $\text{LiCoO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$  正極活性材料之製備

將 0.5 mmole 直徑 40 nm 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、0.4 mmole 直

徑 18nm 的  $\text{SnO}_2$  與 1 mole 之  $\text{LiCoO}_2$  混合溶於 500mL 的乙醇溶劑中分散均勻，再將此溶液乾燥，使  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SnO}_2$  顆粒能均勻分散於正極活物  $\text{LiCoO}_2$  的表面上，隨後以 800 °C 進行熱處理，使  $\text{LiCoO}_2$  表面生成  
5 均勻的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SnO}_2$  薄膜。

取 85% 的  $\text{LiCoO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SnO}_2$  正極活性材料與助導劑 KS-6 10%、黏結劑 PVdF 5% 相混合後，溶於以 NMP 為溶劑中之漿料中，經過塗佈烘乾碾壓製成正極後，測量其與電解液 (1.1M  $\text{LiPF}_6$ , EC/PC 2/3) 之接觸角為  
10 13°，優於原本的 18°。

第四實施例： $\text{LiCoO}_2/\text{MgO-SnO}_2$  正極活性材料之製備

將 0.05 mmole 直徑 20nm 的  $\text{MgO}$ 、0.045mmole 直徑 18 nm 的  $\text{SnO}_2$  與 1 mole 之  $\text{LiCoO}_2$  混合溶於 500mL 的乙醇溶劑中分散均勻，再將該溶液乾燥，使  $\text{MgO-SnO}_2$  顆  
15 粒能均勻分散於  $\text{LiCoO}_2$  的表面上，隨後以 800 °C 進行熱處理，使  $\text{LiCoO}_2$  表面能生成均勻的  $\text{MgO-SnO}_2$  薄膜。

然後，取 85% 的  $\text{LiCoO}_2/\text{MgO-SnO}_2$  與助導劑 KS-6 10%、黏結劑 PVdF 5% 相混合後，溶於以 NMP 為溶劑中之漿料中，經塗佈烘乾碾壓製成正極後，測量其與電解液 (1.1M  $\text{LiPF}_6$ , EC/PC 2/3) 之接觸角為 10°，優於原本的 18°。  
20

值得一提的是，本發明之改質層除前述實施例  $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  與  $\text{MgO}$  等無機氧化物及其混合物之外，亦可  
25 選自  $\text{SiO}_2$ 、ITO、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$  和  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  等無

機氧化物，或前述無機氧化物之混合物。

第五實施例： $\text{LiCoO}_2/\text{SnO}_2$  正極活性材料之製備（凝膠溶膠法）

- 5        將 0.03 mmole 之  $\text{Sn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  溶於 300 公克之異丙醇中，攪拌 25 小時後與 1 mole 的  $\text{LiCoO}_2$  混合並使之分散均勻，再將該溶液以  $100^\circ\text{C}$  乾燥，使有機錫化合物均勻散布於  $\text{LiCoO}_2$  之表面，再以  $800^\circ\text{C}$  進行熱處理，使  $\text{LiCoO}_2$  之表面生成均勻的  $\text{SnO}_2$  改質層。
- 10       隨後，取 85% 的  $\text{LiCoO}_2/\text{SnO}_2$  正極活性材料與助導劑 KS-6 10%、黏結劑 PVdF 5% 相混合，並溶於以 NMP 為溶劑之漿料中，經過塗佈烘乾碾壓製成一正極後，測量該正極與一電解液 (1.1M  $\text{LiPF}_6$ , EC/PC 2/3) 之接觸角為  $10.5^\circ$ ，優於未表面改質前的接觸角  $18^\circ$ 。
- 15       此外，本發明之改質層除了運用金屬有機化合物化學法燒結、化學溶膠熱裂解法與熱浸潤法等方式之外，亦可使用氧化物材料的固態燒結法、PVD、CVD 鍍膜等方式披覆於一二次電池正極之正極活性物質表面。
- 20       以下，就本發明所提供之正極活性材料，實際製成一二次電池之正極，並進行相關之測試。

測試一： $\text{LiCoO}_2/\text{SnO}_2$  正極活性材料之電池性能測試

- 分別將添加 5mmole、1mmole 與 0.5mmole  $\text{SnO}_2$  之  $\text{LiCoO}_2/\text{SnO}_2$  正極活性材料製成一二次鋰電池之正極，再
- 25       以介穩相球狀碳 (MCMB) 作為該等二次電池之負極，而

另一二次電池之正、負極則分別採用一未改質之  $\text{LiCoO}_2$  與介穩相球狀碳 (MCMB) 以作為對照實驗，四組二次電池之電解液同樣為  $1.1\text{M LiPF}_6\text{-EC/PC/DEC}(=3/2/5)$ 。

5 先將四組電池於室溫條件下以  $0.2\text{C}$  的電流進行充電，再分別於室溫和  $-20^\circ\text{C}$  進行放電實驗，其工作電壓為  $2.75\sim 4.20\text{ V}$ ，其試驗結果如表一與第八圖所示。實驗結果顯示， $\text{SnO}_2$  的微量添加 ( $0.5\sim 1\text{ mmole}$ ) 將有助於低溫性能的提升，但若大幅增加  $\text{SnO}_2$  添加量 ( $5\text{ mmole}$ ) 則會降低電池的低溫電容量。

10

表一

$\text{SnO}_2$ 添加量	熱處理溫度	電容量	低溫電容量	百分比
mmole	$^\circ\text{C}$	mAh	mAh	%
5	900	140	98	70
1	900	134	109	81.3
0.5	900	138	103	74.6
0	-	142	85.6	60.3

測試二： $\text{LiCoO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  正極活性材料之電池性能測試

15 將添加  $0.9\text{mmole Al}_2\text{O}_3$  之  $\text{LiCoO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  正極活性材料製成二次鋰電池之正極，再以鋰金屬作為該等二次電池之負極，而另一二次電池之正、負極則分別採用一未改質之  $\text{LiCoO}_2$  與鋰金屬以作為對照實驗，所使用之電解液則同樣為  $1.1\text{M LiPF}_6\text{-EC/PC/DEC}(=3/2/5)$ 。

20 先於室溫條件下以  $0.2\text{C}$  的電流進行充電，再分別於室溫和  $-20^\circ\text{C}$  進行放電實驗，其工作電壓為  $2.75\sim 4.20\text{ V}$ ，其試驗結果如表二與第九圖所示。實驗結果顯示， $\text{Al}_2\text{O}_3$  的添加 ( $0.5\sim 1\text{ mmole}$ ) 有助於電池低溫性能的提升。

表二

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 添加量	熱處理溫度	電容量	低溫電容量	百分比
mmole	°C	mAh	mAh	%
0.9	600	135.5	99.9	70.3
0	-	142	85.6	60.3

測試三：LiCoO<sub>2</sub>/ SnO<sub>2</sub> 正極活性材料之電池大電流放電性能測試

- 5           首先將 0.5 mmole 直徑 18nm 的 SnO<sub>2</sub> 奈米粒子與 1 mole 的 LiCoO<sub>2</sub> 混合溶於 500mL 之乙醇溶劑中分散均勻，並將該溶液乾燥，使 SnO<sub>2</sub> 奈米粒子均勻散布於 LiCoO<sub>2</sub> 之表面，再以 600 °C 進行熱處理，使 LiCoO<sub>2</sub> 表面生成均勻的 SnO<sub>2</sub> 改質層，隨後取 93% 的 LiCoO<sub>2</sub>/
- 10 SnO<sub>2</sub> 正極活性材料與助導劑 KS-4 5%、VGCF 1%、黏結劑 PVdF 5% 混合後，溶於以 NMP 為溶劑之漿料中，經過塗佈烘乾碾壓製成一正極後，再配合一負極與一電解液 (1.2M LiPF<sub>6</sub>, EC/PC 2/3) 共同組成一二次電池，量測其大電流放電特性，其結果如第十圖所示，測試
- 15 結果顯示以 3C 放電率之電容量為 0.2C 放電率的 78%。

- 另外，取 LiCoO<sub>2</sub> 與助導劑 KS-4 6%、與黏結劑 PVdF 5% 混合後，溶於以 NMP 為溶劑中之漿料中，經過塗佈烘乾碾壓後，再配合與前述相同之負極與電解液共同組成一二次電池，以進行對照實驗，其結果如
- 20 第十一圖所示，3C 放電率之電容量為 0.2C 放電的 56%。

因此，本發明正極活性材料所製成之二次電池確

具有較佳之大電流放電特性。

此外，測試三所使用之電解液並未添加低粘度之溶劑，在低溫下仍能有效地放出電能，顯示本發明能夠在不犧牲二次電池之低溫放電特性的情形下，減少低粘度溶劑之使用，進而提高二次電池之使用安全性。

在此說明的是，本發明前述實施例採用 $\text{SnO}_2$ 與 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 作為改質層係主要考量原料之安全性、成本與取得難易度等因素，事實上，該改質層係可選自Mg、Ca、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、P、As、Sb、Bi等化學式符合於 $\text{M}_x\text{O}_y$ 之無機氧化物，或前述化合物之混合物，均能達到相同功效。

本發明正極活性材料之改質層所佔之重量百分比範圍係可為0.001mmole至5mmole，而實驗結果顯示較佳之重量百分比範圍為0.001mmole至1mmole。

另外強調的是，前述僅為本發明數個較佳之實施例而已，不應用以限定本發明實施之範圍，舉凡任何熟習此項技藝者，在不脫離本發明之精神與範圍下所作之均等變化與修飾，皆應涵蓋於本發明之專利範圍內。



## 【圖式簡單說明】

第一圖係  $\text{LiCoO}_2$  原始表面之顯微照片。

第二圖係  $\text{LiCoO}_2$  混合 0.5 mmole  $\text{SnO}_2$  後之顯微照片。

第三圖係  $\text{LiCoO}_2$  混合 1 mmole  $\text{SnO}_2$  後之顯微照片。

5 第四圖係  $\text{LiCoO}_2$  混合 5 mmole  $\text{SnO}_2$  後之顯微照片。

第五圖係  $\text{LiCoO}_2$  混合 0.5 mmole  $\text{SnO}_2$  並經  $900^\circ\text{C}$  熱處理後之顯微照片。

第六圖係  $\text{LiCoO}_2$  混合 1 mmole  $\text{SnO}_2$  並經  $900^\circ\text{C}$  熱處理後之顯微照片。

10 第七圖係  $\text{LiCoO}_2$  混合 5 mmole  $\text{SnO}_2$  並經  $900^\circ\text{C}$  熱處理後之顯微照片。

第八圖係不同  $\text{SnO}_2$  添加量二次電池之低溫放電圖。

第九圖係微量添加  $\text{Al}_2\text{O}_3$  之二次電池低溫放電圖。

第十圖係添加  $\text{SnO}_2$  之二次電池大電流放電圖。

15 第十一圖係無添加  $\text{SnO}_2$  之二次電池大電流放電圖。

## 拾、申請專利範圍

- 1.一種正極活性材料，得作為一二次電池之正極，且該二次電池係包含有一可導電之電解液，而該正極活性材料係包含有：
- 一正極活性物質；以及
- 5 一改質層，係披覆於該正極活性物質之表面，以增加該正極與該電解液間之濕潤性。
- 2.依據申請專利範圍第 1 項所述之正極活性材料，其中該改質層為均勻之單原子或多原子層。
- 3.依據申請專利範圍第 1 項所述之正極活性材料，其中
- 10 該改質層係為  $\text{SnO}_2$  金屬氧化物。
- 4.依據申請專利範圍第 1 項所述之正極活性材料，其中該改質層係為  $\text{Al}_2\text{O}_3$  金屬氧化物。
- 5.依據申請專利範圍第 1 項所述之正極活性材料，其中該改質層係為  $\text{MgO}$  金屬氧化物。
- 15 6.依據申請專利範圍第 1 項所述之正極活性材料，其中該改質層係為  $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$  等金屬氧化物一種以上之混合物。
- 7.依據申請專利範圍第 1 項所述之正極活性材料，其中該改質層係選自  $\text{Ca}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{Ga}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{Tl}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{P}$ 、 $\text{As}$ 、
- 20  $\text{Sb}$ 、 $\text{Bi}$  等無機氧化物，或前述一種以上氧化物之混合物。
- 8.依據申請專利範圍第 3 項至第 7 項其中一項所述之正極活性材料，其中該改質層係採用直徑 100 nm 以下之奈米粒子，熱處理溫度為  $600^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ 。
- 9.依據申請專利範圍第 1 項所述之正極活性材料，其中

該改質層之比例範圍為 0.001 mmole 至 5mmole。

10. 依據申請專利範圍第 1 項所述之正極活性材料，其中該改質層之比例範圍以 0.001 mmole 至 1mmole 為較佳。

11. 依據申請專利範圍第 1 項所述之正極活性材料，其中該正極活性物質係為鋰過渡金屬氧化物，化學結構式為  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_z$ ，其中 M 至一個或一個以上的過渡金屬， $0 \leq x \leq 1.15$ ， $0.8 \leq y \leq 2.2$  和  $1.5 \leq z \leq 5$ 。

12. 一種二次電池，其係包含有一正極、一負極，一隔離膜與一電解液設於該正、負極之間，其特徵在於：

10 該正極係包含有一正極活性物質，以及一披覆於該正極活性物質表面之改質層，以增加該正極與該電解液間之濕潤性。

13. 依據申請專利範圍第 12 項所述之正極活性材料，其中該改質層為均勻之單原子或多原子層。

15 14. 依據申請專利範圍第 12 項所述之正極活性材料，其中該改質層係為  $\text{SnO}_2$  金屬氧化物。

15. 依據申請專利範圍第 12 項所述之正極活性材料，其中該改質層係為  $\text{Al}_2\text{O}_3$  金屬氧化物。

20 16. 依據申請專利範圍第 12 項所述之正極活性材料，其中該改質層係為  $\text{MgO}$  金屬氧化物。

17. 依據申請專利範圍第 12 項所述之正極活性材料，其中該改質層係為  $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$  等金屬氧化物一種以上之混合物。

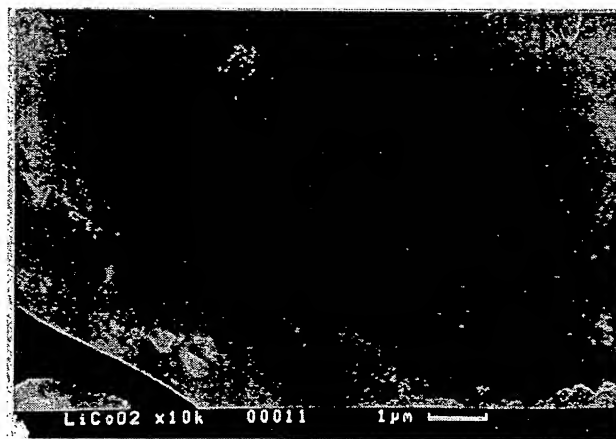
18. 依據申請專利範圍第 12 項所述之正極活性材料，其

中該改質層係選自 Ca、B、Ga、In、Tl、Si、Ge、Pb、P、As、Sb、Bi 等無機氧化物，或前述一種以上氧化物之混合物。

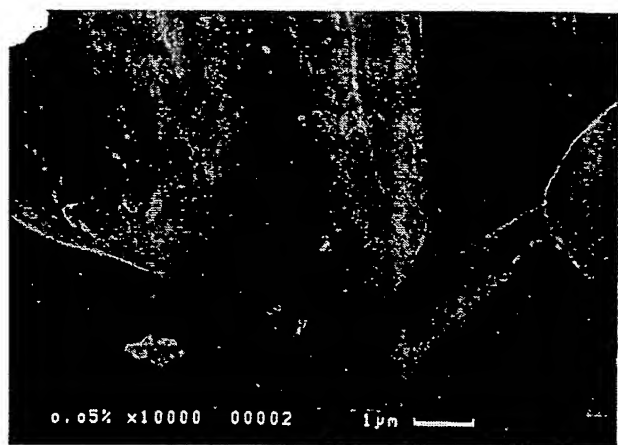
19. 依據申請專利範圍第 14 項至第 18 項其中一項所述之正極活性材料，其中該改質層係採用直徑 100 nm 以下之  
5 奈米粒子，熱處理溫度為 600°C ~ 900°C。

20. 依據申請專利範圍第 12 項所述之正極活性材料，其中該改質層之比例範圍為 0.001 mmole 至 5mmole。

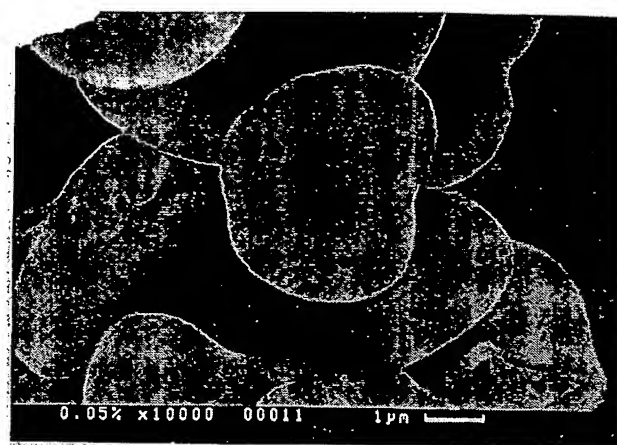
21. 依據申請專利範圍第 12 項所述之正極活性材料，其中該改質層之比例範圍以 0.001 mmole 至 1mmole 為較佳。



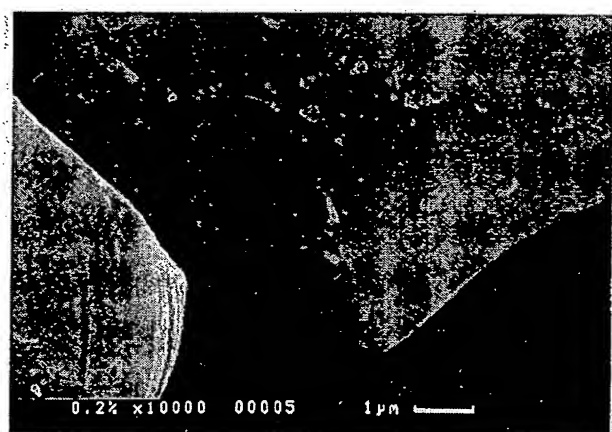
第一圖



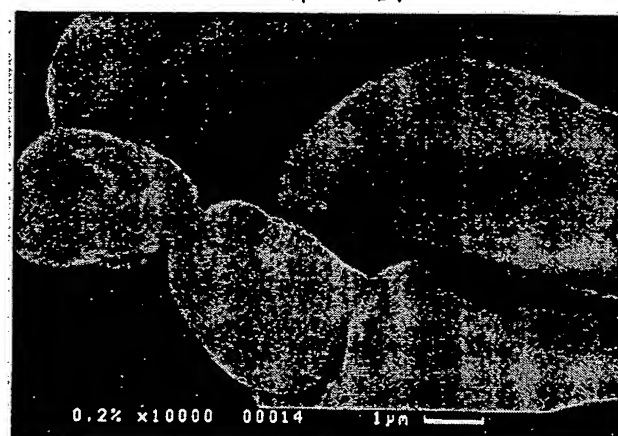
第二圖



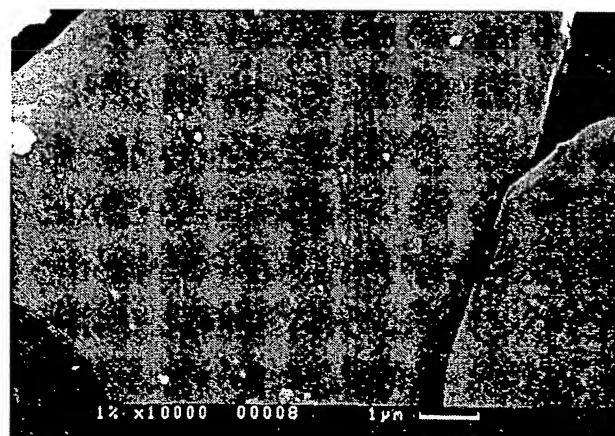
第五圖



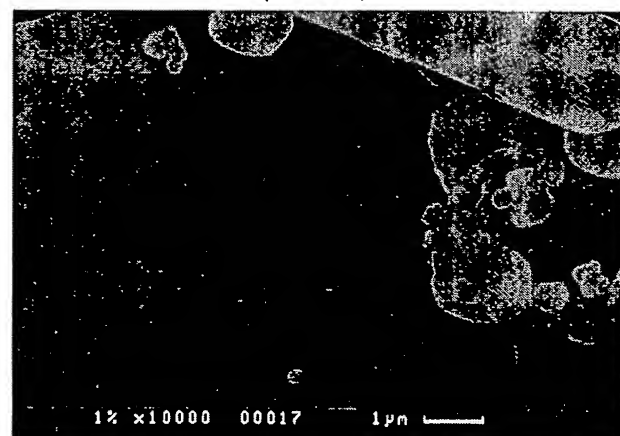
第三圖



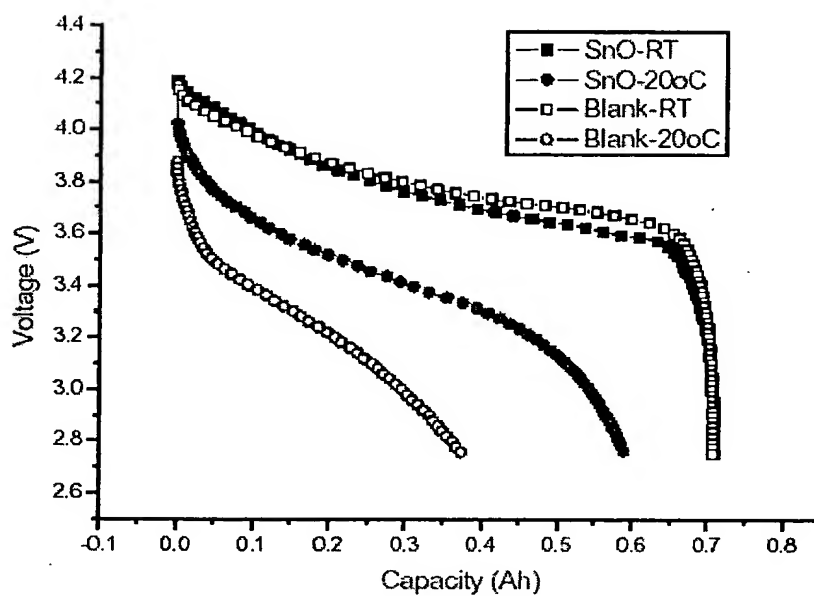
第六圖



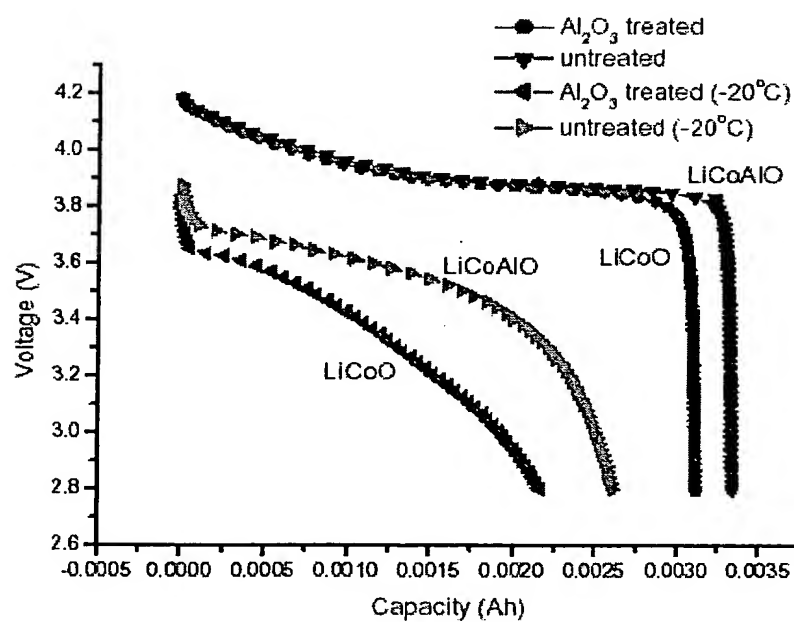
第四圖



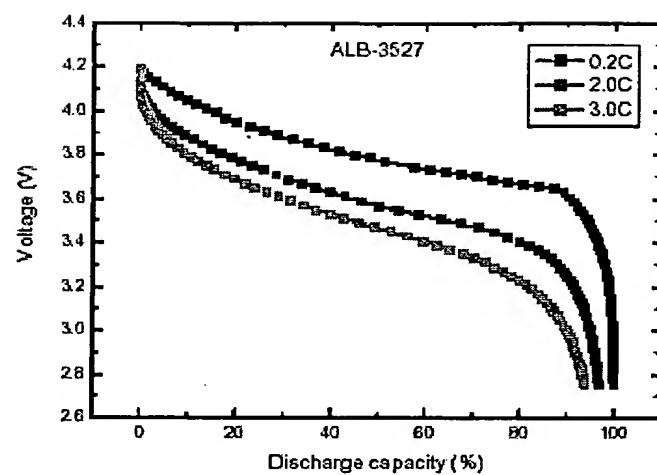
第七圖



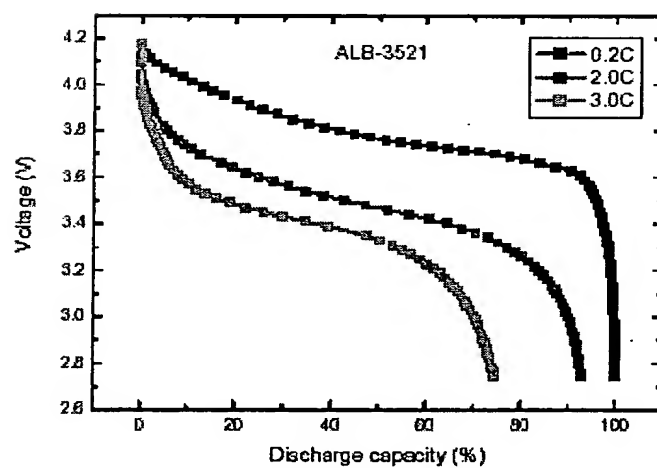
第八圖



第九圖



第十圖



第十一圖